

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10212104 A**

(43) Date of publication of application: **11.08.98**

(51) Int. Cl

**C01B 3/58**

**B01J 29/068**

**H01M 8/06**

(21) Application number: **09025719**

(22) Date of filing: **27.01.97**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD  
NOGUCHI INST**

(72) Inventor: **FUKUOKA YOHEI  
TOMOKUNI KEIZO  
NAKAJIMA HITOSHI**

**(54) METHOD FOR PURIFYING HYDROGEN FOR  
FUEL CELL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively reduce the concn. of CO in CO-contg. gaseous hydrogen and to enable high efficiency operation of a fuel cell by adding oxygen-contg. gas to the CO-contg. gaseous hydrogen produce by a modification reaction of an org. compd. and bringing the resultant gaseous mixture into contact with a metal ruthenium-base catalyst with a mesoporous molecular sieve as the carrier.

SOLUTION: The mesoporous molecular sieve is an inorg. porous body having a uniform pore diameter of 1.5-10nm in a mesoporous range and has the compsn. of silica or a multiple oxide contg. silicon and a metal, preferably Al. A ruthenium catalyst with the mesoporous molecular sieve as the carrier has such high activity and high selectivity

that CO in gaseous hydrogen is selectively oxidized and removed at low temp. as well as at high temp. When the molecular sieve contains Al, the catalyst has remarkably improved CO removing activity and selectively at low temp., especially room temp. or below.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

US 6,190,430

2nd step: O<sub>2</sub> + Ru catalyst

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212104

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 3/58

C 0 1 B 3/58

B 0 1 J 29/068

B 0 1 J 29/068

M

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

R

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-25719

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月27日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) 出願人 000173924

財団法人野口研究所

東京都板橋区加賀1-8-1

(72) 発明者 福岡 陽平

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭

化成工業株式会社内

(72) 発明者 友国 敬三

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭

化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用水素の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 低温作動型燃料電池の電極触媒毒である一酸化炭素を含む水素を、酸素を含むガスと酸化除去触媒に接触させ、一酸化炭素を低温条件でも除去し得る高活性触媒を提供する。

【解決手段】 一酸化炭素の酸化除去触媒として、メソポア分子ふるいを担体とし、ルテニウム金属を主成分とする触媒を酸化反応に供する。

【効果】 一酸化炭素を含む水素ガス中の一酸化炭素を低温下の条件から除去することにより低温作動型燃料電池の高効率運転を可能にした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機化合物の改質反応によって製造した一酸化炭素を含む水素ガス中に、酸素を含むガスを添加して混合ガスとし、該混合ガスを一酸化炭素の酸化除去触媒に接触させるに当たり、該触媒としてメソポア分子ふるいを担体とし、ルテニウム金属を主成分とする触媒を用いることを特徴とする燃料電池用水素の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は低温で作動する燃料電池に用いる水素を精製する方法に関する。特に、固体高分子電解質型燃料電池（以下「PEFC」と称す。）用の水素を精製する方法に関する。特に、有機化合物の改質法による水素中に含まれている一酸化炭素は、低温で作動する燃料電池の電極触媒である白金に対して、顕著な触媒毒作用を呈する。本発明は該水素中の一酸化炭素を酸化反応触媒を用い酸化除去し、燃料電池を低温においても効果的に作動させる技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在、広範な地域において水素を商業的に得るためには、有機化合物の改質、例えば、メタン、プロパンなどの炭化水素、メタノールなどのアルコール類等の改質、特に水蒸気改質により製造する方法が優れている。しかし、実用的な運転条件下においては、水蒸気改質により得られる水素中には一酸化炭素が数パーセント程度含まれる。一酸化炭素は、さらに、水蒸気との変成反応、シフト反応により水素と二酸化炭素に転換する方法が知られているが、化学平衡ならびに公知の触媒の活性の両面からその低減には限界があり、条件を整えても、一酸化炭素1%程度への低減が実用的限界である。

【0003】他方、燃料電池の燃料として使用する場合、特にPEFCに使用し、効果的に運転するためには一酸化炭素濃度を数ppm以下に低減することが要請されている。PEFCでは一酸化炭素を含まない水素を燃料として使用すれば、室温から稼働することができ、極めて有効な燃料電池となり得る。しかし、一酸化炭素の触媒毒作用については低温になればなるほど毒作用が顕著となり、少しでも一酸化炭素を含む場合には、低温での作動が出来ない。電極触媒に白金-ルテニウム合金を用いて耐一酸化炭素性を付与する方法が報告されているが、十分な耐一酸化炭素性を発揮し、一酸化炭素の触媒毒作用が発現しない範囲は100℃以上の高温に限られる。

【0004】燃料電池に供給する一酸化炭素を含む水素ガスに酸素を6～13%加えることにより、燃料電池より発生する電力の電圧の低下を発現させることなく運転ができることが報告されている。しかし、このような大量の酸素を加えると、ガス爆発の危険があり、かつ、水素の電極での非電気化学的酸化も顕著におこり、水素の

大きな損失を招き、さらに、電極面での大きな温度分布が発生し、発生電圧の顕著な低下をもたらす。一酸化炭素の濃度が100ppm以下であれば、電極への供給水素中への酸素の添加量は0.4%程度で可との報告もあるが、予め一酸化炭素の濃度100ppmまでの低減する工程の併設が必要であり、装置全体が複雑に成るばかりでなく、この場合でも、電極での非電解酸化の共存は電極面の温度分布の拡大を招き、燃料電池電圧の低下をもたらす。

10 【0005】燃料電池に供給する水素に酸素含有ガスを添加し、予め、酸化反応触媒に接触させ、水素中の一酸化炭素を酸化除去する方法が検討されている。この方法は複雑な操作をおこなう燃料電池への負荷がなく、有効な酸化反応触媒が存在すれば優れた方法となる。トヨタ自動車（株）の報告（第2回燃料電池シンポジウム講演予稿集235頁、1995年）によれば、アルミナに担持したルテニウム触媒を用い、反応温度100℃で酸化除去を行い、一酸化炭素濃度が検知限界濃度以下まで低減されたと報告されている。ただし、この報告での一酸化炭素の検知限界濃度は20ppmである。しかし、反応温度80℃での酸化除去の結果は一酸化炭素が150ppm残存することが報告されており、低温での酸化反応触媒の活性が不十分であることがわかる。また、より低温での酸化除去の反応例は記載されていない。

20 【0006】メソポア分子ふるい（メソポアモレキュラシーブ）はメソポア領域に均一な細孔径を有する無機質多孔体として触媒、吸着剤等広い用途が期待されている新しい素材である。メソポア分子ふるいを貴金属触媒の担体として用いた例も多く開示されている。しかし、このメソポア分子ふるいに担持した貴金属触媒、特にルテニウムを担持した触媒を水素の精製、水素中の微量一酸化炭素の選択的酸化除去に用いた例はない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】水素中に含まれる一酸化炭素が燃料電池の出力電圧を下げるので、PEFCの高効率運転のためには一酸化炭素の徹底的な削減が要請されている。PEFCの大きな特徴である低温での運転には、特に一酸化炭素の削減が要請される。この為、一酸化炭素の酸化除去触媒については、低温での高活性、高選択性が要求される。特に100℃以下、さらには80℃以下での活性が要求される。また、いろいろな運転条件を考えた場合は、室温での触媒活性も重要な課題となる。

## 【0008】

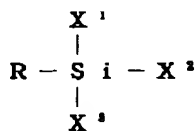
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的達成のため、鋭意検討を重ねた結果、一酸化炭素を含む水素ガスに一酸化炭素の酸化除去触媒としてメソポア分子ふるいを担体とし、ルテニウム金属を主成分とする触媒を用いることにより、一酸化炭素を効果的に減少させることを知見し、本発明に到達した。即ち、本発明

は、有機化合物の改質反応によって製造した一酸化炭素を含む水素ガス中に、酸素を含むガスを添加して混合ガスとし、該混合ガスを一酸化炭素の酸化除去触媒に接触させるに当たり、該触媒としてメソポア分子ふるいを担体とし、ルテニウム金属を主成分とする触媒を用いることを特徴とする燃料電池用水素の精製方法に関し、また、該酸化除去触媒を、水素を主成分とするガス中で予め前処理し、その後、酸化雰囲気下にさらすことなしに該反応に用いることを特徴とする燃料電池用水素の精製方法に関するものである。

【0009】本発明の方法、即ち、特定された担体、メソポア分子ふるいに担持されたルテニウム触媒を用いることにより、有機化合物の改質反応によって製造した一酸化炭素を含む水素ガス中の一酸化炭素を低温、例えば、室温で選択的に酸化除去することが出来、それにより本発明の目的であるPEFCの高効率運転、特にその特徴である低温での運転がはじめて可能となった。本発明に用いるメソポア分子ふるいとは、メソポア領域中の1.5ないし10nmに均一な細孔径を有する無機質多孔体であって、シリカ、あるいは珪素と下記に挙げる金属との複合酸化物組成を有するものである。前者はシリカメソポア分子ふるいであり、後者はメタロシリケート分子ふるいである。

【0010】上記の金属種としては、II族のマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属元素、亜鉛、III族のホウ素、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、希土類元素、IV族のチタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、錫、V族のリン、バナジウム、VI族のクロム、モリブデン、タングステン、VII族のマンガン、テルル、レニウム、VIII族の鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金等の貴金属元素、等を挙げることができる。

【0011】好ましい金属酸化物としては、酸化ホウ素（ボリア）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタ \*



〔R：有機炭素基、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ ：炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、

ハロゲン基から選ばれた基〕

【0016】シラン化合物としては、前記の化1で示されるものであって、Rで示される有機炭素基としては、炭素数1～12の飽和あるいは不飽和炭化水素基およびその水素残基の一部がハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキル基等により置換された誘導体が挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等の各アルキル基、ビニル、プロペニル、ブテニル、

\*ン（チタニア）、及びその前駆体から選ばれた少なくとも一種とシリカである。特に好ましい金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ）がある。これらの金属元素（M）と珪素の原子比（Si/M）としては通常10以上が用いられる。

【0012】上記のメソポア分子ふるいを単体としたルテニウム触媒は水素ガス中の一酸化炭素を高温ではもちろんのこと低温においても選択的に酸化除去する高活性、高選択性を有する。特にアルミニウムを含有するメソポア分子ふるいを担体として用いたときにはその効果が著しく、低温、特に室温以下での一酸化炭素の酸化除去活性および選択性が著しく向上する。

【0013】これらメソポア分子ふるいの合成法として、米国特許の第5098684号、第5102643号、第5108725号の明細書、特表平5-503499号公報等には長鎖のアルキル基を有する4級アンモニウム塩あるいはファスフォニウム塩をテンプレートとし用い水熱合成により合成する方法が、また特開平4-238810号公報には層状シリカより長鎖のアルキルアンモニウムカチオンを用いイオン交換法により合成する方法が開示されている。しかし、本発明で用いられるメソポア分子ふるいはこれらの方法に限定されるものではなく、上記のごとくメソポア領域に均一な細孔径を有する無機多孔体であれば如何なる方法で製造されたものでも良い。

【0014】本発明で用いられるメソポア分子ふるいとして、その無機質多孔体の中に有機炭素基を有するものが有効である。有機炭素基を有するメソポア分子ふるいの合成法として、例えば、特願平8-166622号記載の方法があり、下記 of 化1で示されるシラン化合物との存在下に金属酸化物およびまたはその前駆体より合成される。

【0015】

〔化1〕

※ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル等の各不飽和炭化水素基、さらにフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などのアリール基等およびその水素の一部がハロゲン、水酸基等に置換された誘導体が挙げられる。好ましくは、炭素数が1～12のアルキル基、炭素数が6～12のアリール基であり、その中で特に好ましくは、アルキル基としてはメチル基、エチル基、アリール基としてはフェニル基であ

り、さらにその誘導体である。

【0017】前記の化1式における $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ で示される置換基は、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、ハロゲンから選ばれたものであり、同一でも異なっても良い。好ましいシラン化合物としては、モノアルキルトリアルコキシシランまたはモノアリールトリアルコキシシランおよびその誘導体である。メソポア分子ふるいに有機炭素基を与えたものとして、メソポア分子ふるいの表面をシリル化処理したものも有効である。メソポア分子ふるいをシリル化処理した例として、MCM-41をヘキサメチルジシロキサンとトリメチルクロリドにより、シリル化した例がある（第78回触媒討論会（A）講演予行集 6D26）。シリル化処理はこの方法に限らず、公知の方法であればどのような方法であっても可

【0018】上記に記載した有機炭素基を有するメソポア分子ふるいを担体とした触媒は、水素中の一酸化炭素に対して強い酸化除去活性を有するとともに、水素ガス中の水に対して強い耐性を有する。有機化合物の改質により製造した水素はそのガス中に改質の際に過剰に用いた水を含有している。また一酸化炭素の酸化除去反応の副反応である水素の酸化により水が生成する。これらの水はルテニウム触媒の表面に吸着し、一酸化炭素の酸化反応を阻害する。この阻害作用は、低温の条件下、80℃以下、特に室温以下の条件ではより強くあらわれる。水が凍る条件、0℃以下ではさらに強い阻害作用があらわれる。

【0019】メソポア分子ふるいの合成時にシラン化合物により有機炭素基を導入したメソポア分子ふるいは酸化除去触媒の担体として特に耐水特性が優れているほか、その構造の均一性が良く、また製造の再現性も良い。しかも、ルテニウムを担持する触媒調製が容易であり、また、製造した触媒の性能等の再現性が良い。さらに、高温下での反応での担体、触媒の安定性が優れている。また、合成時にシラン化合物により有機炭素基を導入したメソポア分子ふるいはその構造中に水酸基を有するため、この分子ふるいの表面をさらにシリル化処理し、担体として使用するのは有効である。本発明に用いるメソポア分子ふるいはそのまま粉体として用いてもよいが成形物として用いることは有効である。球状、柱状等の粒状、また、ハニカム等に代表される成型物として用いるのも効果がある。特に使用されるシステムにより、それに合わせた形態で使用するのは有効である。

【0020】触媒を調製するルテニウム原料としては水等の溶媒に均一な溶液を調製できるものは有効である。例えば、ルテニウムの無機酸塩、有機酸塩、カルボニル錯体等が挙げられる。また、アンモニアによるアミン錯体等の錯体を調製して使用するのも有効である。入手が容易で安価な化合物としてハロゲン化ルテニウムがある。特に塩化ルテニウムは好ましい。また、これらハロ

ゲン化合物より調整されたハロゲンを含有する錯体も有効である。これらの担体にルテニウムを担持するには種々な方法で調整される。例えば、共沈法等の沈殿法、ゾーゲル法、イオン交換法、含浸法等が有効である。

【0021】上記の方法により、調整された触媒は還元剤により、ルテニウムが金属に還元される。還元剤としては水素が有効である。ホルマリン、ヒドラジン等の有機化合物による還元も有効である。還元操作が気相で行われるのは有効である。また水溶液中などの液相で行われるのも有効である。還元温度はルテニウム化合物が金属となればよいが、しかし、あまり高温ではルテニウムのシンタリングが起こり好ましくない。この温度はその触媒の調整法によっても異なるが、通常、室温から700℃ぐらいが用いられる。好ましくは室温から500℃で行われる。さらに好ましくは50℃から400℃で行われる。触媒を調整する原料としては、ルテニウムのハロゲン化合物が好ましく用いられる。ハロゲン化合物は、入手が容易であること、水溶性で触媒調整が容易であること、この原料を用いることによりルテニウムが微分散された担持触媒が容易に得られること等により好ましく用いられる。

【0022】本発明で使用する触媒は実質的にハロゲンを含有しないことが好ましい。実質的にはハロゲンを含有しない触媒を用いることにより、本願の目的である一酸化炭素の酸化除去をさらに効率的に行うことが出来る。通常酸化反応ではハロゲンがその反応に悪い影響を与えることは少なく、また、酸化剤により触媒表面のハロゲンは容易に酸化脱離する。したがって、通常は特別な操作を必要としない。しかし、本反応においては、ハロゲンを含有する触媒を使用した場合、反応系中では触媒上のハロゲンは酸化脱離等により触媒表面より離脱することはない。このため、予め触媒を調整する段階でルテニウム原料に用いたハロゲンを取り除くことが好ましい。

【0023】触媒上のハロゲンを取り除く方法としては、いくつかの方法があるが、アルカリ剤によるハロゲンの除去方法が好ましい。このハロゲンの除去操作は触媒にルテニウムを担持した後、もしくは水素等により還元した後行うのが好ましい。また、調整法によっては、沈殿の操作中等の液相での取扱中に行われる。水中還元中に行うのも好ましい。これらの除去操作が水溶液中で行うのも好ましい。使用されるアルカリ剤としてはハロゲンを除去できるものであれば如何なるものでもよく、例えば、リチウム等のアルカリ金属、マグネシウム等のアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物、アンモニア、アミン類等の有機塩基、塩基型イオン交換樹脂等が挙げられる。

【0024】一方、工業的に担体を製造する際に、その原料からハロゲンが導入され、そのハロゲンの完全な除去が難しいこともある。然し、この場合担体に含まれる

ハロゲンは担体表面に担持されたルテニウムへは直接影響せず、酸化除去反応への影響は少ない。本発明に使用する触媒は実質的にハロゲンを含有しないものが好ましい。本発明に使用される触媒はハロゲンの含有量が500ppm以下が好ましく、200ppm以下がさらに好ましい。

【0025】貴金属を用いる担持触媒においては、その担持量は、通常、担体に対して1重量%以下、多くても数重量%以下で用いられる。これは貴金属の担持量を多くしても、その増加量に見合った触媒性能が発揮されないケースが多く、高価な貴金属を最も有効に活用しようとするためである。本発明で用いる触媒のルテニウムの担持量はいかなる量でもよい。しかし、本発明の場合、その目的である一酸化炭素の酸化除去を効率的に行うためにはルテニウム担持量が3重量%以上で用いられる。好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは9重量%以上で用いられる。このように通常用いられる触媒に比べ、本願の多量のルテニウムを担持した触媒はそのルテニウムの増加量に見合う以上の一酸化炭素の酸化除去性能を示すことが分かった。特に、本願の目的である低温下での一酸化炭素の酸化除去において著しい効果を示す。

【0026】本発明の触媒を水素を主成分とするガス中で予め前処理し、その後、酸化雰囲気下にさらすことなしに該反応に用いることは好ましい。水素を主成分とするガスとは、水素以外に二酸化炭素、水蒸気、窒素、メタノール、メタン等の炭化水素を含んでいるものであっても、水素の含量が50モル%以上のものである。少量の一酸化炭素を含んでいてもよい。また、この前処理される段階での水素を主成分とするガス中には実質的に酸素を含まないのが好ましい。前処理は、通常、室温から600℃以下、好ましくは30℃以上400℃以下、さらに好ましくは50℃以上300℃以下で行なわれる。この操作は常圧で行われるが場合によっては加圧下で行ってもよい。本発明で用いられる触媒、即ち水素を主成分とするガス中で予め処理した触媒が酸素等の酸化剤を含む酸化雰囲気下にさらされると、そのルテニウム表面に酸素等が吸着する。その結果、この吸着物が本願の目的である一酸化炭素の酸化除去反応を阻害し、効率的な酸化除去が難しいことになると考えられる。

【0027】本発明で使用する触媒が特願平8-248508号に記載の如き特定された一酸化炭素の吸着特性を有することは有効である。即ち、一酸化炭素の吸着量が1mmol/g・ルテニウム以上で、かつ一酸化炭素の吸着指数が0.5以上のメソポア分子ふるいに担持されたルテニウム金属を主成分とする触媒を用いることである。一酸化炭素の特定された吸着特性を有する触媒を用いることにより、有機化合物の改質反応によって製造される一酸化炭素を含む水素ガス中の一酸化炭素を、より低温で効率的に酸化除去することが出来、本発明の目

的がより明確となる。

【0028】有機化合物の改質により製造した水素ガスには水蒸気が含まれるが、起動時など触媒の温度が低い時、本発明の触媒と接触する該水素ガス中の水蒸気圧は飽和蒸気圧に近接あるいは飽和蒸気圧を越すことがあり、触媒に水蒸気が過度に吸着あるいは凝縮し、触媒活性が抑圧される。水素ガス中の水蒸気圧は本発明の触媒の温度の飽和蒸気圧未満、好ましくは、飽和蒸気圧の50%未満が好都合である。そのため、有機化合物の改質により製造した水素ガスが本発明の触媒に接触する前に過剰の水蒸気を取り除くことは有効である。その方法として、例えば、冷却により水をクエンチすることも有効である。また、乾燥剤と接触させることも有効である。この場合、乾燥剤は温度を変えることにより可逆的に水蒸気を吸脱する乾燥剤が好適である。好ましくは、50℃以下で水蒸気を収着し、100℃以上の温度で水蒸気を放出する乾燥剤である。本発明の乾燥剤を例示すると、シリカゲル、活性アルミナ、分子篩などの通常用いられる乾燥剤、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム等脱離温度が50ないし100℃の結晶水を持つ化合物等が挙げられる。

【0029】本発明の触媒を用いる効果として、低温での高活性が挙げられる。低温での一酸化炭素の酸化除去反応により発生する熱と併発する水素の酸化反応の反応熱および有機化合物の改質反応によって製造された水素ガスのもつ顕熱とあいまって、触媒層温度は速やかに上昇し、本発明の最終目的であるPEFCの低温からの速やかな起動（コールドスタート）が可能となる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を実施例などを用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。実施例中のX線回折パターンは理学電気社製RADI I型を用いて測定した。細孔分布、比表面積測定は、カルロエルバ社製ソーブトマチック1800型装置を用い、窒素を用いたBET法により測定した。触媒中のクロルの含有量は理学電気社製RIX-3000により測定した。赤外吸収スペクトルは、パーキンエルマー1600型分光光度計を用いて測定した。

40 【0031】（参考例1）

〈シリカメソポア体の合成〉300mlのビーカーを用い、蒸留水100gにエタノール82gおよびドデシルアミン10gを添加、溶解させ、ついで攪拌下にテトラエチルオルトシリケート41.8gを添加した。この混合物を27℃にて30分攪拌した後、30時間静置反応させた。ついで反応物を濾過、水洗後110℃、5時間乾燥し、白色粉末状生成物18.5gを得た。この乾燥生成物に含まれるテンプレート（アミン）を除去し、メソポア体を得るため乾燥生成物10gを塩酸0.1モルを含むエタノール1500mlに分散させ60℃下で1

時間抽出処理し、濾過した。この操作を3回繰り返し、次いでアルコールで洗浄した後、100℃、3時間乾燥させシリカメソポア分子ふるいの乾燥粉末6.5gを得た。粉末のX線回折パターンは、d値36.0オングストロームに強いピークを示した。窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1016 m<sup>2</sup>/g、平均細孔径は3.1 nmであった。

#### 【0032】(参考例2)

〈シリカ・アルミナメソポア体の合成〉参考例1と同様に、但し、テトラエチルオルトシリケート41.2gに加えてアルミニウムイソプロポキシド2.7gを微粉化して添加し合成した。参考例1と同様に処理し、乾燥粉末として6.4gを得た。BET法による比表面積を測定した結果、比表面積は1005 m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0033】(参考例3)

〈メチル・シリカメソポア体の合成〉参考例1と同様に、但し、テトラエチルオルトシリケートを33.3gとし、さらにメチルトリエトキシシラン7.3gを添加して合成した。参考例1と同様に処理し、乾燥粉末としてメチル基を有するシリカメソポア分子ふるい6.7gを得た。この粉末は撥水性を示し、水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。粉末X線回折パターンは、d値=32.2オングストロームに強いピークを示した。窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1349 m<sup>2</sup>/gであった。赤外吸収スペクトルの測定では1270 cm<sup>-1</sup>近辺にCH<sub>3</sub>-Si基の変角振動に帰属できる吸収ピークが認められた。

#### 【0034】(参考例4)

〈フェニル・シリカ・アルミナメソポア体の合成〉参考例2と同様に、但し、テトラエチルオルトシリケートを33.3gとし、さらにフェニルトリエトキシシラン9.6gを添加して合成した。参考例2と同様に処理し、乾燥粉末としフェニル基を有するシリカ・アルミナメソポア分子ふるい6.4gを得た。この粉末は撥水性を示し、水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。粉末X線回折パターンは、d値=32.5オングストロームに強いピークを示した。

#### 【0035】(参考例5)

〈メチル・シリカ・アルミナメソポア体の合成〉参考例2と同様に、但し、テトラエチルオルトシリケートを33.3gとし、さらにメチルトリエトキシシラン7.2gを添加して合成した。参考例2と同様に処理し、乾燥粉末としメチル基を有するシリカ・アルミナメソポア分子ふるい6.3gを得た。この粉末は撥水性を示し、水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。粉末X線回折パターンは、d値=32.0オングストロームに強いピークを示した。窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1340 m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0036】(参考例6)

〈ルテニウムの担持〉参考例1~5で合成したメソポア分子ふるい20gに所定の担持量分のルテニウムを含む塩化ルテニウムの3重量%水溶液を加え、かき混ぜながら湯浴上で蒸発乾固した。このうちの10gを400℃で2時間水素気流中で処理した。室温まで冷却後、取り出し、触媒中に含まれる塩素を中和するのに必要な量の0.05規定の水酸化ナトリウム水溶液の半分に浸し、2時間かき混ぜながら放置後、濾別した。この操作を2回行った後、さらに蒸留水にて洗浄液が中性を示すまで繰り返し水洗した。ついで、乾燥し、400℃で3時間水素気流中で処理した。窒素雰囲気下で室温まで冷却し、取り出した。

#### 【0037】(参考例7)

〈一酸化炭素の吸着量及び一酸化炭素の吸着指数の測定〉図1に示された一酸化炭素吸着実験装置を用い、一酸化炭素の吸着量及び一酸化炭素の吸着指数を求めた。参考例1~5で合成したメソポア分子ふるいを担体とし、参考例6でルテニウムを担持した触媒からルテニウム量が5mgになる量を秤量し、触媒充填管19に充填した。触媒充填管19は恒温槽17により20℃に調整した。ヘリウム導入管路11からヘリウムを50ml/分の速度で連続的に導入した。1時間後、水素で前処理を行うためにヘリウムの導入を停止し、水素導入管路12から50ml/分の速度で2時間、水素を導入した。この処理の間、触媒充填管19は恒温槽17により100℃に加温した。水素による前処理終了後、恒温槽は20℃に調整した。再びヘリウム導入管路11からヘリウムが50ml/分の速度で導入した。一酸化炭素導入管路13から10%の一酸化炭素を含むヘリウムを導入した。

【0038】このガスは、ガス検量管15で検量され、0.002 mmol (0.4 mmol/g・ルテニウム)の一酸化炭素を含むヘリウムとしてパルスで配管16を経て、ヘリウム導入管路12から導入したヘリウムと混合し、触媒充填管19へ導いた。この一酸化炭素導入操作は1分20秒間隔で行った。一酸化炭素は触媒充填管19中の触媒に吸着し、飽和後、溶出した一酸化炭素はガスクロマトグラフ20で分析した。ガスクロマトグラフ20は分析カラム: Active Carbon 2m (ステンレスカラム) が取り付けられ、オープン温度: 180℃で運転した。一酸化炭素は約50秒の保持時間で溶出し、TCD検出器(熱伝導度検出器)で測定した。一酸化炭素の検出量は触媒充填管19に触媒を充填しない時の検出量(パルスあたりの一酸化炭素の導入量)のピークの高さを100として、各パルスごとのピークの高さの比より求めた。この結果をもととし、特願平8-248508号に記載の方法により、一酸化炭素の吸着量及び一酸化炭素の吸着指数を求めた。

【0039】(実施例1) 参考例5で合成したメチル・シリカ・アルミナメソポア分子ふるいを担体とし、参考

例6でルテニウムを10重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：3.6 mmol/g・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0.88、クロル含有量：20 ppm）0.9 ml（含有ルテニウム量，30 mg）を一酸化炭素除去試験反応装置の反応器に充填した。100℃で2時間水素気流中で処理し、さらに水素気流中室温まで冷却し、水素に変えて、水素：二酸化炭素：一酸化炭素：酸素＝3：1：0.001：0.003の混合ガスを空間速度20、000 ml/ml・触媒/hrで上記反応器に送った。反応器内で発熱がみられ、反応器の外壁の温度は23℃、触媒の温度は32℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出できなかった。反応器を加熱し、70℃に昇温したところ水蒸気を40 ml/分の量で反応器に導入した。さらに80℃、100℃に加熱し、それぞれ前記と同じように酸化除去反応を行った。その結果、いずれの条件下でも、反応器出口ガス中の一酸化炭素は検出されなかった。一酸化炭素の分析はPID（光イオン化検知器）ガスクロマトグラフ（日立製）を用いて行った。このガスクロマトグラフの一酸化炭素の検出下限は、0.5 ppmである。

【0040】（実施例2）実施例1と同様に、但し、ルテニウムを20重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.1 mmol/g・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0.85、クロル含有量：20 ppm以下）0.9 ml（含有ルテニウム量，63 mg）を用い、さらに反応器を冷却、加温付きのものに替えて実施した。反応器を冷却し-18℃になったところで、酸化除去反応を開始した。反応器内で発熱が見られ、触媒層の温度は-3℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出できなかった。1時間後再び測定したところ、450 ppmであった。副反応の水素の燃焼により生成した水が触媒表面の一部を覆ったものと考えられる。反応器を加温し0℃に昇温したところで出口一酸化濃度は90 ppmであった。さらに室温まで昇温したところ一酸化炭素は検出できなかった。また2時間経過後、再び測定したところ、一酸化炭素は検出できなかった。

【0041】（実施例3）実施例1と同様に、但し、ルテニウムを3重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.6 mmol/g・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0.80）0.9 ml（含有ルテニウム量，8 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度は24℃、触媒の温度は26℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ450 ppmであった。反応器温度70℃、80℃、100℃では検出されなかった。

【0042】（実施例4）実施例1と同様に、但し、参考例2で合成したシリカ・アルミナメソポア分子ふるいを担体とし、参考例6でルテニウムを3重量%担持した

触媒（一酸化炭素の吸着量：2.7 mmol/g・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0.80）0.9 ml（含有ルテニウム量，8 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が24℃のとき、触媒の温度は26℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ850 ppmであった。反応器温度70℃では487 ppm、80℃では224 ppm、100℃では検出されなかった。

【0043】（実施例5）実施例1と同様に、但し、参考例1で合成したシリカメソポア分子ふるいを担体とし、参考例6でルテニウムを10重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：3.1 mmol/g・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0.85）0.9 ml（含有ルテニウム量，30 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が24℃のとき、触媒の温度は26℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ450 ppmであった。反応器温度70℃では40 ppm、80℃、100℃では検出されなかった。

【0044】（実施例6）実施例1と同様に、但し、参考例4で合成したフェニル・シリカ・アルミナメソポア分子ふるいを担体とし、参考例6でルテニウムを10重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.4 mmol/g・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0.80）0.9 ml（含有ルテニウム量，30 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が24℃のとき、触媒の温度は32℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ5 ppmであった。反応器温度70℃、80℃、100℃では検出されなかった。

【0045】（実施例7）実施例4と同様に、但し、ルテニウムを5重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.6 mmol/g・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0.84）0.9 ml（含有ルテニウム量，14 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度は28℃、触媒の温度は30℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ630 ppmであった。反応器温度70℃、80℃、100℃では検出されなかった。

【0046】（実施例8）実施例4と同様に、但し、ルテニウムを10重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.7 mmol/g・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0.82）0.9 ml（含有ルテニウム量，30 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度は27℃、触媒の温度は39℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出されなかった。反応器温度70℃、80℃、100℃でも検出されなかった。

【0047】（実施例9）実施例1と同様に、但し、触媒を0.45 ml（含有ルテニウム量，15 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度は27℃、触媒の温度は42℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素



を分析したところ25ppmであった。反応器温度70℃、80℃、100℃では検出されなかった。

【0048】（実施例10）実施例3と同様に、但し、触媒を1.8ml（含有ルテニウム量、16mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度は27℃、触媒の温度は30℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ280ppmであった。反応器温度70℃、80℃、100℃では検出されなかった。

【0049】（比較例1）実施例1と同様に、但し、富士シリシア化学社製シリカゲル（サイリシア250N）を担体とし、参考例6でルテニウムを5重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.7mmol/g・ルテニウム、一酸化炭素の吸着指数：0.65）0.9ml（含有ルテニウム量、50mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が29℃のとき、触媒の温度は30℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ900ppmであった。反応器温度70℃では160ppm、80℃では75ppm、100℃では20ppm検出された。

\*【0050】

【発明の効果】一酸化炭素を含む水素ガス中の一酸化炭素濃度を低減することにより燃料電池の高効率運転を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図1】一酸化炭素吸着実験装置の構成を示すブロック図である。

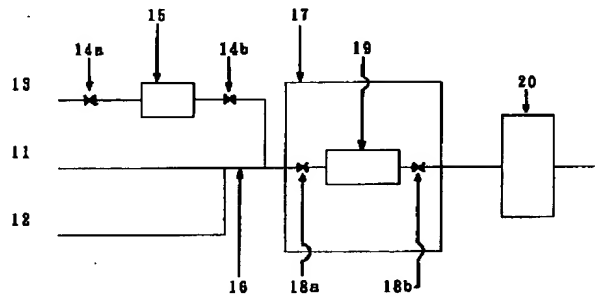
【符号の説明】

- 11 ヘリウム導入管路
- 12 水素導入管路
- 13 一酸化炭素導入管路
- 14a, 14b バルブ
- 15 ガス検量管
- 16 配管
- 17 恒温槽
- 18a, 18b バルブ
- 19 触媒充填管
- 20 ガスクロマトグラフ

\*

20

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 斉

神奈川県横浜市旭区川島町2950-25